韓國水資源學會論文集
第42卷 第8號 · 2009年 8月
pp. 631~641

DOI: 10.3741/JKWRA.2009.42.8.631

하수처리수의 방류를 받는 하천감조부에서의 N_2O생성

Production of Nitrous Oxide in Tatara Estuary Receiving Treated Wastewater

이 승 윤*

Lee, Seung Yoon

Abstract

Transport of nitrous oxide and treated waste water was investigated in an estuary receiving treated waste water. Seasonal change of water quality were also observed to assure origins of N_2O and to estimate the influence of treated waste water on N_2O production in the survey area. Based on nitrous oxide concentration profiles in the survey area, discharged treated waste water were traced, which flowed upstream at the flood tide and downstream at the ebb tide with concentration maxima. It is assumed that nitrous oxide discharged from treated waste water is transported to the survey area with partial and vertical mixture. To determine the production of N_2O in survey area, flux at each sampling sites were calculated and 25% of the produced N_2O was originated from treated waste water in result. The remaining percentage of the production was also assumed to be the discharge from the sediment layers.

keywords : N_2O, treated waste water, estuary, tidal rivers, nitrogen balance

요 지

본 연구는 부영양화되어 있는 하구감조역에서의 N_2O생성과 거동을 파악하는 것을 목적으로 도시역에서의 N2O발생에 착안하여 그 중에서도 인위적 임팩트가 크다고 판단되는 하수처리수·생활폐수 등이 유입되는 도시하천감조역을 대상으로 현지 정점조사를 실시하여 수역의 사계절에 걸친 각 질소성분의 농도변화와 flux를 상세히 파악하고 저질간극수 중의 연직분포를 측정하였다. 그 결과, 완혼합이고 염수쐐기(楔)가 형성되는 Tatara川에서 하수처리수는 해수의 혼합형태의 영향을 크게 받고 고농도수괴(水塊)로서 표층을 이동하고 있으며, 이 수역의 질소변환기구 및 N_2O 생성과정에 큰 영향을 미치고 있는 것이 밝혀졌다. 이 수역에서 관측된 N_2O농도는 1.8-20.9 μM로서 대기중의 포화농도와 담수중의 포화농도를 고려하면 항상 포화농도상태이며, 주발생원은 수역저토였다. 저질간극수 중의 각 질소성분의 농도분포는 호소와 인근해역에서의 분포와는 달리 분자확산 이외의 수송경로가 있다는 것이 시사되었다.

핵심용어 : N_2O, 하수처리수, 하구역, 감조하천, 질소대사

1. 서 론

성층권에 존재하는 오존층은 자외선을 차단하고 지표에서의 생물의 생존을 가능하게 한다. NO_x는 이 오존층을 파괴하는 것으로 알려져 있으며 그 중에서도 N_2O는 NO_x의 성층권에의 공급원이 되고 있다. 현재, 대기중의 농도는 315ppbv이나 연0.2~0.3%의 비율로 상승하고 있는 것으로 추정되고 있다. 또한 N_2O는 다른

* 교신저자, 한국수자원공사 K-water연구원 녹색기술연구소 선임연구원
Corresponding Author, Korea Water resources Corporation 462-1 Jeonmin-Dong Yuseong-Gu, Daejon, 305-730, Korea
(e-mail: leesy@kwater.kr)

온실효과가스보다 수명이 비교적 길기 때문에(약150년) 그 영향은 장기간에 걸쳐 나타나게 된며(Khalil *et al.*, 1992), 온실효과가스로서 CO_2의 약270배의 효과를 나타낸다(IPCC, 1996).

이러한 N_2O의 생성요인은 여러 가지이나, 그 중에서도 담수역·감조역의 질소의 인위적 부하에 의한 생물학적 생성요인에 대해서는 아직 불명확한 점이 많이 남아 있다. N_2O의 생성에는 3가지 과정이 있으며, 탈질의 중간 또는 최종생성물(Payne, 1981; Knowles, 1982), 질화의 부산물(Goreau *et al.*, 1980; Hynes and Knowles, 1984), NO_3^-에서 NH_4^+에의 동화과정에서의 부산물(Smith and Zimmerman, 1981)이 그것이다. N_2O생성에의 기여는 전자 2개가 탁월하나 탈질과 질화의 어느 쪽이 탁월한지는 조건에 따라 다르고(寺井 등, 1995) 미호기조건하에서의 탈질일 때에도 생성되는 것으로 알려져 있다.

자연계에서의 질소순환을 생각할 때, 육역과 해역에서의 기여에 대해서 각각 파악할 필요가 있다. 토양권(陽, 1994), 호소(寺井 등, 1995), 하천(Kaplan *et al.*, 1978; Hemond *et al.*, 1989 ; Ueda and Ogura, 1999)과 해양(Oudot *et al.*, 1990)에서의 연구는 이미 상당량 실시되어 왔으나 기수역에서의 조사는 많지 않은 실정이다(Law *et al.*, 1991). 이 지역에서의 N_2O의 생성은 기상, 수상조건에 따라 상황이 변화하기 때문에 대상수역에서의 관측과 조사를 통한 자료수집이 필요한 실정이다. 일반적으로 하천은 수중과 저질내부에서 유입물질을 변화시키는 기능을 갖고 있다. 하수처리수와 잡배수 등의 부하에 의한 NH_4^+-N와 유기태질소는 NO_2^--N, NO_3^--N으로 산화되어 저질내에서 N_2O와 N_2로 변환된다. 다량의 유입부하가 있는 경우는 물질변환기능이 크게 변화하는 것은 물론이고 저질환경의 변화에 의해 미생물이 영향을 받아 중간생성물인 N_2O가 생성될 가능성이 높아지는 경우가 있다.

일본의 하천은 긴 감조역을 보유하고 있고, 많은 하수처리장이 하구부근에서 처리수를 방류하고 있다. 따라서 본 연구는 부영양화되어 있는 하구감조역에서의 N_2O발생에 착안하여 그 중에서도 인위적인 영향이 클 것으로 사료되는 하수처리수·생활폐수 등의 유입이 있는 도시하천 감조역을 대상으로 수질 및 저질에 대한 조사를 실시하고, 그 결과를 바탕으로 하천수 중의 N_2O의 거동과 그와 관련된 각 물질농도의 시·공간적 변화양상을 알아보고 조사구역내에서의 물질수지를 산출하여 하수처리수 방류수와 구역내의 N_2O발생과의 관계를 검토했다.

2. 조사대상지역의 특성

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 조사대상지역인 Tatara천은 일본 후쿠오카현의 2급하천으로 7개의 지천이 합류되어 하카타만으로 유입되며, 총연장 17.4 km, 유역면적 199.3 km^2, 연평균유량 6.64 m^3/s(30년 평균치)인 후쿠오카시의 동부를 흐르는 소하천이다. 이 유역의 평균 연간 강수량은 1,689 mm로 강설은 거의 없다. 하카타만의 조석은 평균 2.09 m으로 조위차가 크지 않고 하천 고유유량도 적기 때문에 염수의 침입에 의한 감조역의 혼합형태는 염수쐐기의 형태로 보아 완혼합형을 띄고 있다. Tatara천은 하카타만에 유입되는 하천중에서는 최대의 유역면적을 갖고 있으며, 하수처리수 외에 농업배수와 정화조배수도 유입되고 있다. 유역에서는 택지화가 진행되어 인구가 증가하고 있다. 상류역에는 하수도의 정비가 진행되고 있으나, 여전히 잡배수의 유입이 보여진다. 유역의 토지이용은 하류역이 주상공업이 혼합된 시가지역(66.8 km^2), 상류가 농지(20.7 km^2), 산림(90.7 km^2) 등으로 이루어져 있고 유역인구는 32.8만명이다. 이 하천의 하구감조부는 2개 하수처리장 (후쿠오카동부정화센터, Tatara유역정화센터)으로부터의 처리수(각각 76,200 m^3/d와 15,000 m^3/d)와 58,900명분의 정화조 14,500기의 배수를 받고 있다.

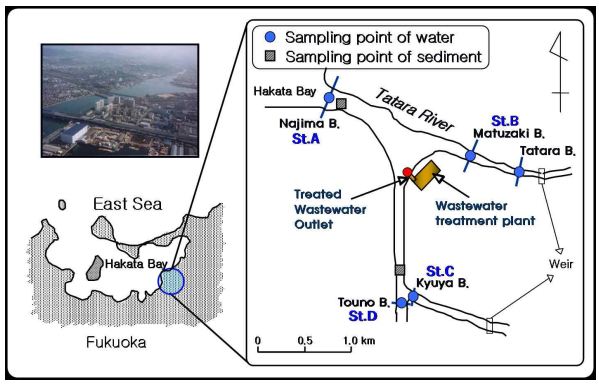

Fig. 1. Investigation, Study Area and Sampling Point (B. : Bridge)

3. 조사·분석방법

3.1 조사지점과 일시

현지조사는 해수의 유입이 있는 하류지점(Najima), 하수처리장에서 상류에 위치한 잡배수유입의 영향이 예상되는 3개 지점(Matuzaki, Touno, Kyuya) 및 처리수 방류구의 5개지점을 선택하여 처리수와 잡배수의 방류 및 해수의 영향을 받고 있는 구역내의 물질이동에 대해서 검토하였다. 관측지점은 모두 감조구간내에 위치해

있다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 채수지점은 후쿠오카시 후쿠오카동부정화센터의 방류구를 둘러싼 조사대상역에서의 물질수지를 계산할 수 있도록 St.A~St.D로 하였다. 저질채취지점은 조사구역의 상류부에 해당하는 St.C 및 D 부근과 하류부인 St.A 부근의 2개 지점으로 했다.

관측일시는 등조(等潮)시인의 3월 7~8일, 6월 20~21일, 9월 20~21일, 12월 13~14일(이하 각각 3, 6, 9, 12월로 부름)의 만조에서 다음 만조까지의 14시간을 1시간 간격으로 채수 및 측정을 실시했다.

채수깊이는 수위변화에 따라 2개소(상・하층) 또는 3개소(상・중・하층)로 하였다. 저질의 샘플링은 직경 10 cm의 플라스틱 또는 아크릴파이프로 코아상의 저질을 측정일의 간조시에 수 회 채취하여 실험실로 운반, 냉동시킨 후, 표면에서 0~1 cm, 1~2 cm, 2~3 cm, 3~5 cm, 5~7 cm 간격으로 절단하여 원심분리기로 간극수를 추출한 후 간극수의 수질분석을 실시했다.

3.2 관측·분석방법

수질의 분석항목은 부유물질(SS), 염분농도, 총질소(TN), NH_4^+-N, NO_2^--N, NO_3^--N과 N_2O, 클로로필 a(chl-a), pH, 용존산소(DO), 수온이며 저질 간극수의 분석항목은 POC, DOC, NH_4^+-N, NO_2^--N, NO_3^--N, N_2O이다.

또한 물질수지계산을 위한 유량관측을 위하여 조사개시 이전에 각 측정지점별로 하도단면적 조사를 실시했다.

SS는 멤브레인필터(구경0.45 um)로 여과한 후 건조중량을 계측했다. 염화물이온은 전기전도도로 측정했다. 총질소(TN), 현탁태탄소(POC), 용존태탄소(DOC), 클로로필a(chl-a)의 분석은 각각 알칼리과류산법, CHN분석법(Yanaco CHN500), 여과후 TOC분석법(Shimazu TOC500), 형광광도법을 사용했다. 무기태질소는 Auto Analizer(Chemlab 4CH)를 사용했다. NO_3^--N의 분석은 여과후 Cu-Cd Column으로 환원시켜 NO_2^--N과 함께 나프틸에틸렌디아민 흡광도법(파장545 nm)으로 측정했다. NH_4^+-N은 인도페놀블루법을 적용했다.

N_2O의 측정에 있어서는 N_2O의 휘산을 막기 위하여 취수 직후 0.5 ml의 포화$HgCl_2$액을 주입한 바이알병에 보존하여 미생물반응을 정지시킨 다음 5~10℃상태로 수송한 후 3일이내(3주간 변화가 없음을 확인)에 Head Space법으로 분석했다. 분석기기는 Molecular Sieve 5A60/80(4C SUS 2m MS 5A60/80)을 분해Column으로 한 ECD가 장착된 가스크로마토그래프(Shimazu GC-8A)를 사용했다. 검출기는 ^{63}Ni로, 캐리어가스는 N_2, 가스유속은 32.2 ml/mm, 조작조건은 column온도 200 ℃, 검출기온도 330 ℃, 인부전류 1.5 nA이다. 켈리브레이션 커브는 순가스를 사용하여 작성했다. Head Space의 압력은 대기압으로 두고 수중농도환산에는 Weiss and Price(1980)의 데이터를 사용했다.

용존산소농도, pH계측은 DO측정기(YSI Model 57)와 pH/ORP측정기(TOA Model HM7E)를 사용하여 현지에서 행해졌다.

4. 관측결과

4.1 수질의 시간변화

동부하수처리장(동부정화센터)으로부터의 처리수의 방류량은 관내저류의 영향으로 시간적 변동은 거의 없었다. 동부정화센터로부터의 연중방류량은 0.8~1.4 m^3/s의 범위에 있었다. Tatara정화센터로부터의 방류량을 합하면 하천고유유량의 약 30 % 정도를 차지했다. 12월의 관측결과를 Fig. 2(Najima)와 Fig. 3(Touno)에 나타내고, 6월의 관측결과를 Fig. 4와 5에 나타낸다.

Fig. 2, 4의 St.A(Najima)는 하구부에 가까운 동부정화센터 하류 1 km지점이다. 염분농도는 만조시에는 표층부의 일부를 제외하고는 해수와 강하게 혼합되는 경향이나, 간조시에는 담수와 서서히 혼합되어가며 바다로 흘러들어가는 양상을 보이고 있으며 염수쐐기의 형태로 보아 완혼합의 형상에 가까웠다. 등조(等潮)시에 이와 같은 상태를 나타내는 것은 대조(大潮)시에는 혼합이 한층 진행되는 것을 의미하고 있다. N_2O와 용존태질소도 만조시에는 거의 해수와 가깝고, 간조시에는 상층의 염분농도가 낮은 곳에서 높은 농도를 나타내고 있다. 이것은 이 지점보다 상류에 이들 물질의 공급원이 있다는 것을 시사하고 있다.

Fig. 3과 Fig. 5의 St.D(Touno)는 동부정화센터의 상류 약1 km지점에 위치하고 있다. 수온은 만조시가 간조시보다 높고, 연직방향으로도 큰 차이가 없었다. 또한 염화물이온농도도 완혼합의 상태를 나타내고 있다. 동절기의 야간에 만조시의 수면근방의 수온이 하층보다 높은 것은 상대적으로 고온(약13 ℃ : 12월)인 하수처리수 유입의 영향으로 보여진다. NH_4^+-N농도가 밀물시에 높고 썰물시에 낮아지는 것은 수온의 경우와 같이 하수처리수가 밀물과 함께 상류방향으로 올라오고 있는 것을 보여준다. NO_2^--N도 같은 양상을 보이고 있다. 한편, NO_3^--N농도가 간조시에 높은 현상은 질화 또는 상류로부터의 유입에 의한 것으로 보여진다. N_2O농도는 밀물시에 높아지기 시작하여 만조시에 표층에서 최대치를 나타내고 있다. 염화물이온 농도가 최대, 최소인 어

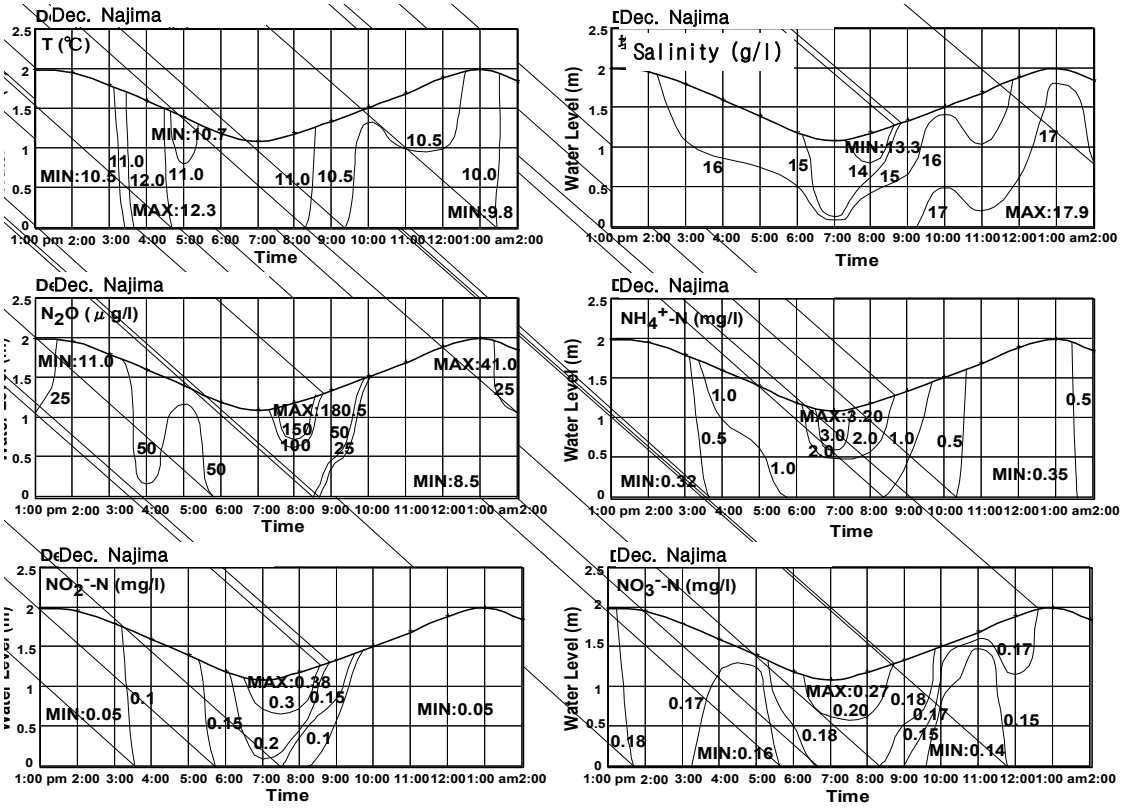

Fig. 2. Temporal Changes of Concentration of DIN, N_2O, Temperature and Salinity at Najima B. (December)

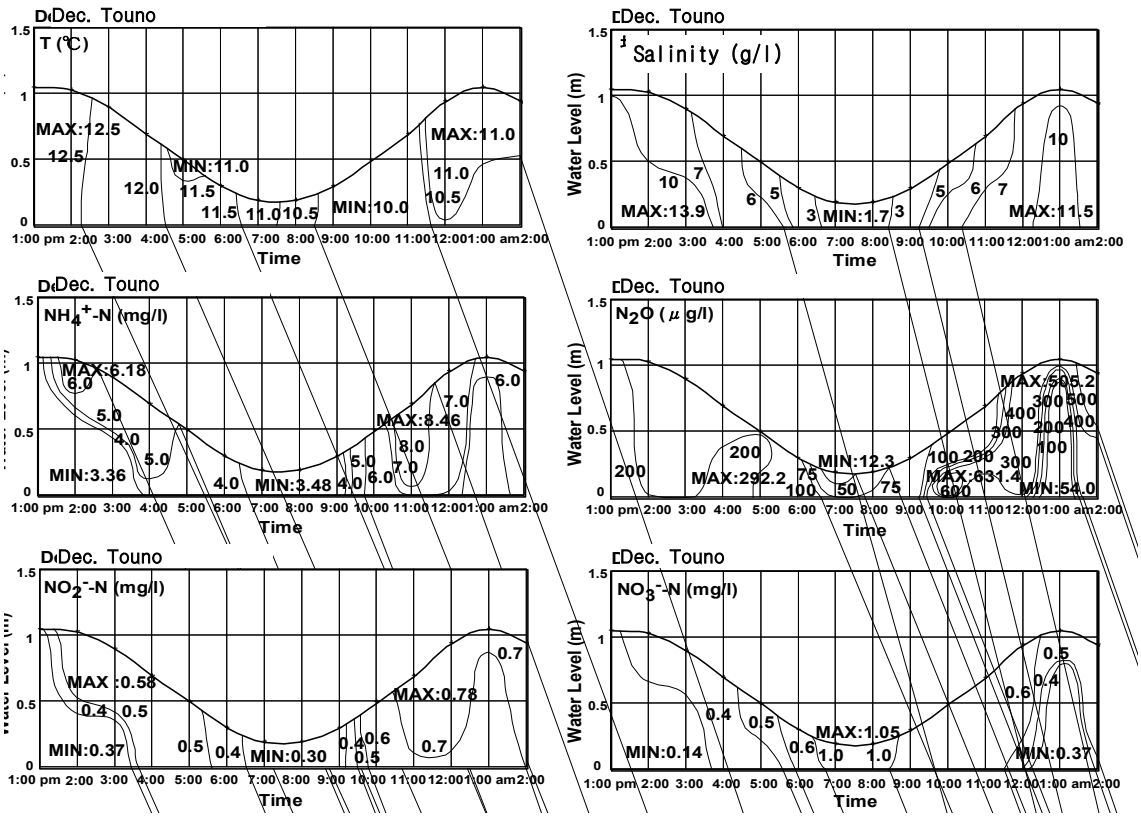

Fig. 3. Temporal Changes of Concentration of DIN, N_2O, Temperature and Salinity at Touno B. (December)

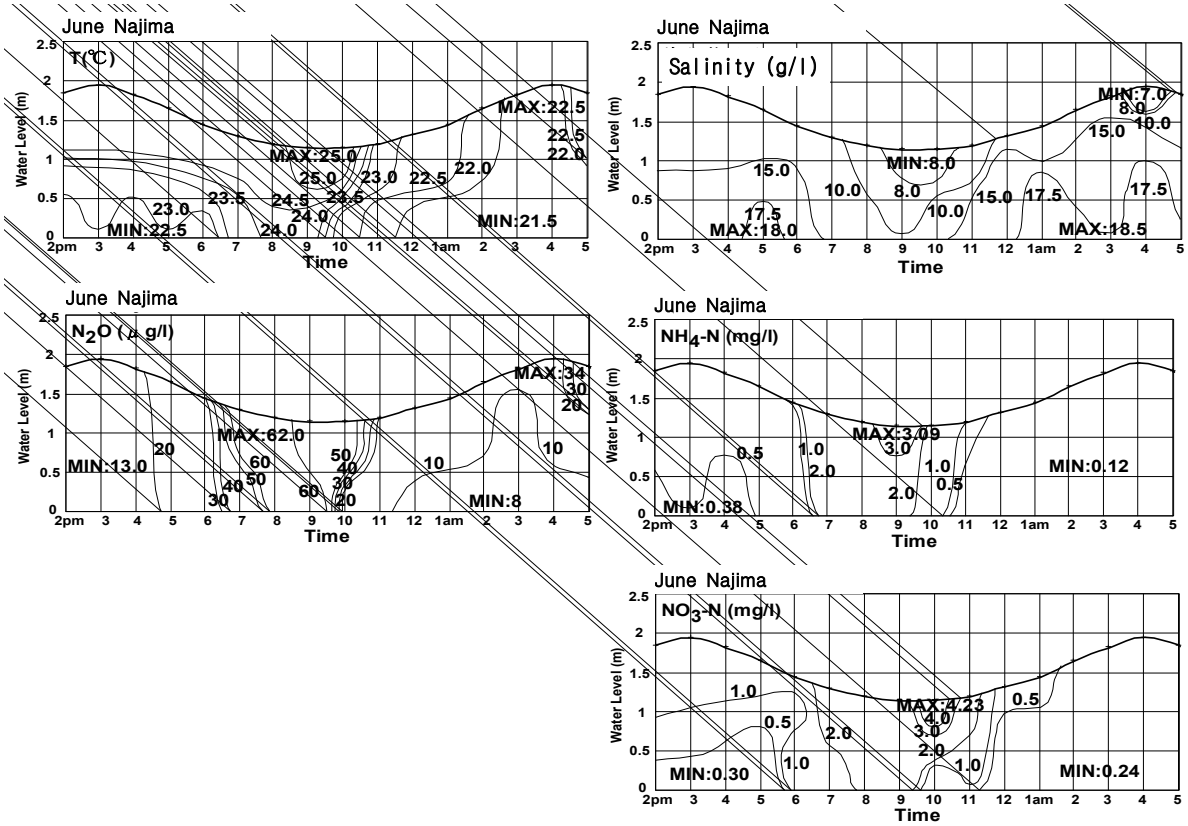

Fig. 4. Temporal Changes of Concentration of NH_4^+-N, NO_3^--N, N_2O, Temperature and Salinity at Najima B. (June)

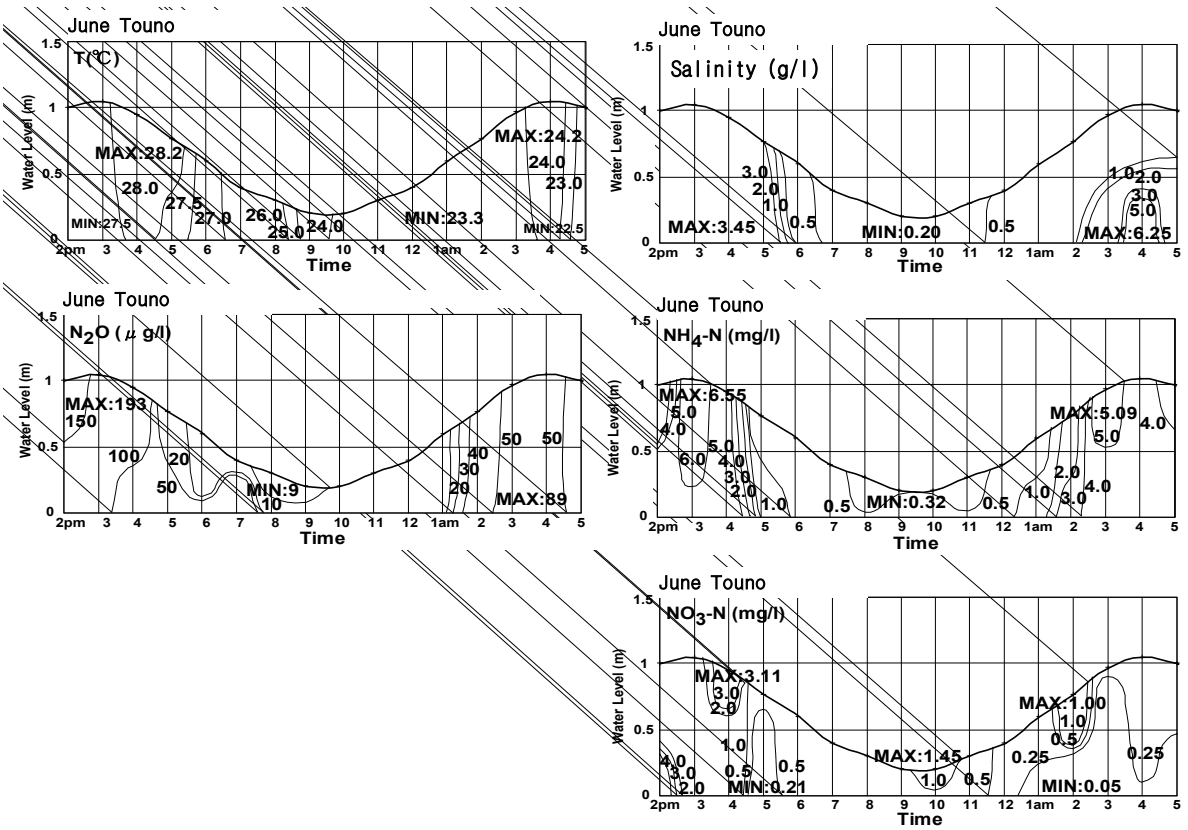

Fig. 5. Temporal Changes of Concentration of NH_4^+-N, NO_3^--N, N_2O, Temperature and Salinity at Touno B. (June)

느쪽의 수괴도 N_2O농도가 최대치보다 낮은 것은 이 고농도 수괴가 하수처리수로 부터의 유래인 것을 시사하고 있다. 아울러 오후 10시경에 저층에서도 N_2O의 고농도 수괴가 존재하는 것은 이 부분의 SS농도도 높은 것으로 보아 저질의 교란에 의한 간극수의 유출 또는 수중에서의 물질반응으로 생각된다. NH_4^+-N농도의 최대치보다는 약간 하류의 수괴에 이 최대치가 나타나고 있다. N_2O농도는 어느 경우에도 대기와의 평형농도보다 10~100배의 과포화상태였다. Fig. 6에 만조시와 간조시의 조사구역내에서의 방류수와 해수침입의 양상을 개략적으로 나타낸다.

4.2 계절변동

조위차는 6월에 40 cm, 9월과 12월에 52 cm, 3월에 65 cm였다. 유량은 3.3~5.3 m^3/s로 평균보다 낮았다. 수온변동은 St.A에서 6월 16.0~18.5 ℃, 9월 22.0~23.5 ℃, 12월 9.8~12.3 ℃, 3월 9.0~11.5 ℃였다. 상류인 St.D에서는 St.A보다 1 ℃정도 낮았다. 고수온대는 항상 간조시의 상층수에, 그리고 저수온대는 만조시의 저층수에 각각 나타났다. Chl-a는 연간을 통하여 St.D에서 4 ㎍/l, 중하류에서 10 ㎍/l(St.A에서 9월만 25 ㎍/l)였다. 최저용존산소농도는 St.D에서 6월 4.8 mg/l, 9월 5.4 mg/l, 12월 6.4 mg/l, 3월 6.3 mg/l, 하류인 St.A에서 6~8 mg/l였다. 이상의 결과로 보아 수층은 항시 호기상태를 유지하고 있다고 판단된다.

하수처리수중의 NH_4^+-N농도는 6월에는 낮은 값이지만 그 이외의 시기에는 거의 차이가 없었으며, 하천수중의 NH_4^+-N농도는 수온이 높을 수록 고농도였다. 이 사실은 하천수 중에서의 질화반응이 활발히 일어날 가능성을 나타내고 있다.

N_2O의 농도가 12월보다 9월에 낮은 수치를 보이는 것은 저수온기에 N_2O생성 및 축적이 활발한 것을 보여주고 있다. 관측일에 따라 조금씩 상황은 다르지만 상류와 하류의 특성이 이미 설명한 바와 같이 나타나고 있다. N_2O와 NO_3^--N가 관련성이 적은 것으로 보아 NO_3^--N는 질화에 의한 N_2O의 생성과는 큰 관계가 없다는 것을 시사하고 있다.

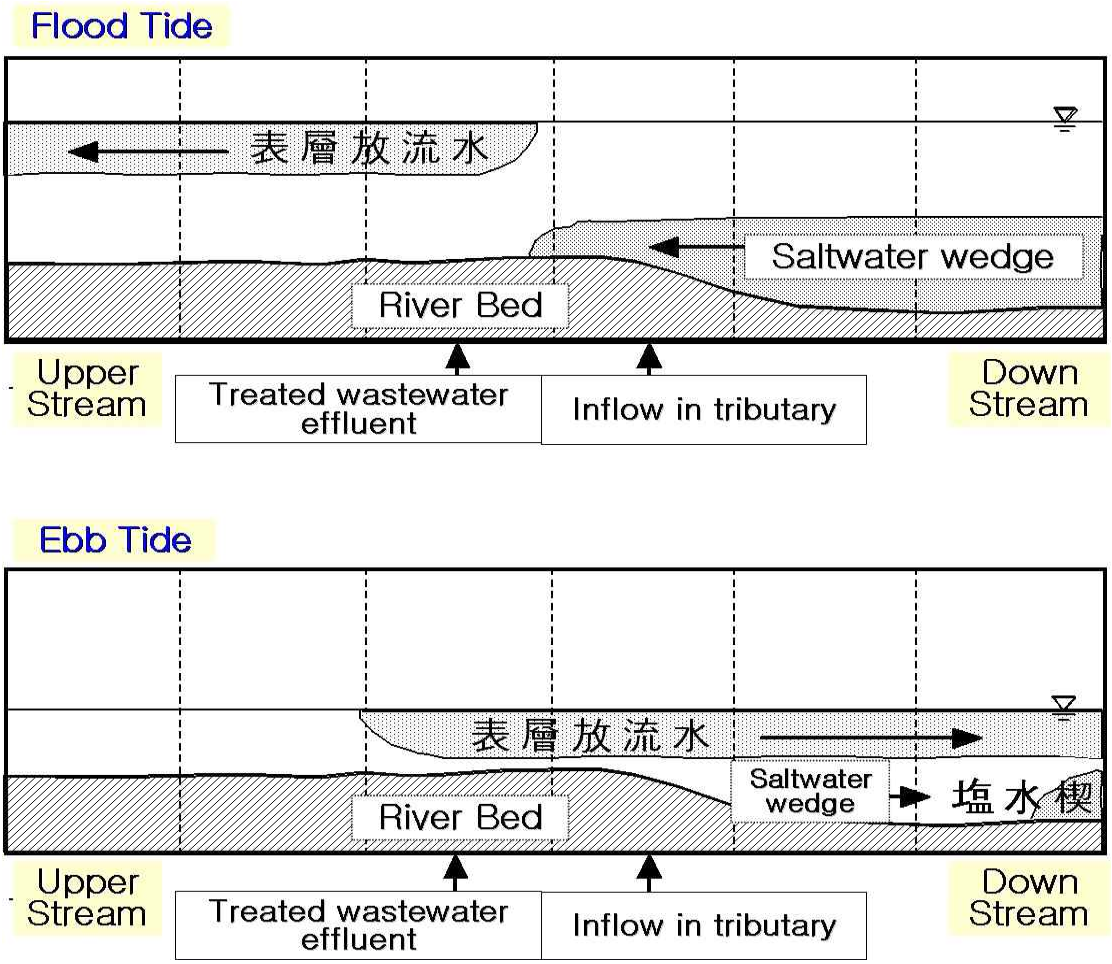

Fig. 6. A Conception of the Movement of Treated Wastewater Effluent and Saltwater Wedge at Investigation Area

4.3 저토중의 간극수

Fig. 1에 표시된 2개 지점의 저질간극수중의 각 DIN, N_2O, DOC의 연직농도분포를 Fig. 7에 나타낸다. Najima부근의 저질에서는 이들 물질은 표층에서 높고 하층에서 낮은 농도분포를 형성하고 있고, 하천수로부터 저질내로의 공급이 존재함을 보여주고는 있으나, 약 12시간 주기로 진동하는 정상상태를 고려하면 이와 같은 단순한 감소는 일어나지 않는다. 또한, 1995년5월13일 의 측정에서는 ORP를 함께 계측하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타낸다. ORP는 표면하 1cm 전후에서 마이너스로 떨어져 더 깊은 심부에서는 +로 바뀌고 있다. 이러한 현상은 간극수중에서 수평방향으로의 수송의 가능성을 시사하고 있다. 한편, 방류구와 Touno의 중간지점부근의 저질에서는 Najima와는 반대의 플럭스를 나타내어 하층으로 갈수록 NH_4^+-N농도가 상승하여 저질로부터의 용출이 큰 것을 보여주고 있다. 간극수의 N_2O의 농도는 수온이 높아지는 6월과 9월에 높아지고 있다. NO_3^--N과 NO_2^--N의 농도는 샘플의 8할 이상이 표층으로 갈수록 농도가 상승하고 있어 N_2O는 주로 탈질에 의해 생성되고 있을 것으로 보인다. 탈질과정에서 N_2O가 생성되는 경우, 유기물의 공급이 속도결정단계가 될 수 있으나, 분석결과에서는 간극수중의 용존태탄소와 환원되는 질소량의 비는 5이상이고, 현탁태탄소는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 총건조중량의 0.1~3.0%이므로 탈질반응의 속도결정단계로는 되지 않을 가능성이 크다(Kusuda *et al.*, 1996). 한편, 간극수중의 NH_4^+-N농도가 높고 표면부근에서는 산소의 공급도 기대되므로 질화에 의한 N_2O생성의 가능성도 크다.

4.4 조사구역내에서의 물질수지

3월 7일, 6월 20일, 9월 20일, 12월 13일의 조사대상구간에서의 하천수의 흐름에 의한 수송량을 각 측정지점의 유량, 하도단면적 및 각 물질농도 측정결과를 통해 산출했다. 그 결과를 Fig. 10에 나타낸다. 일부 시기

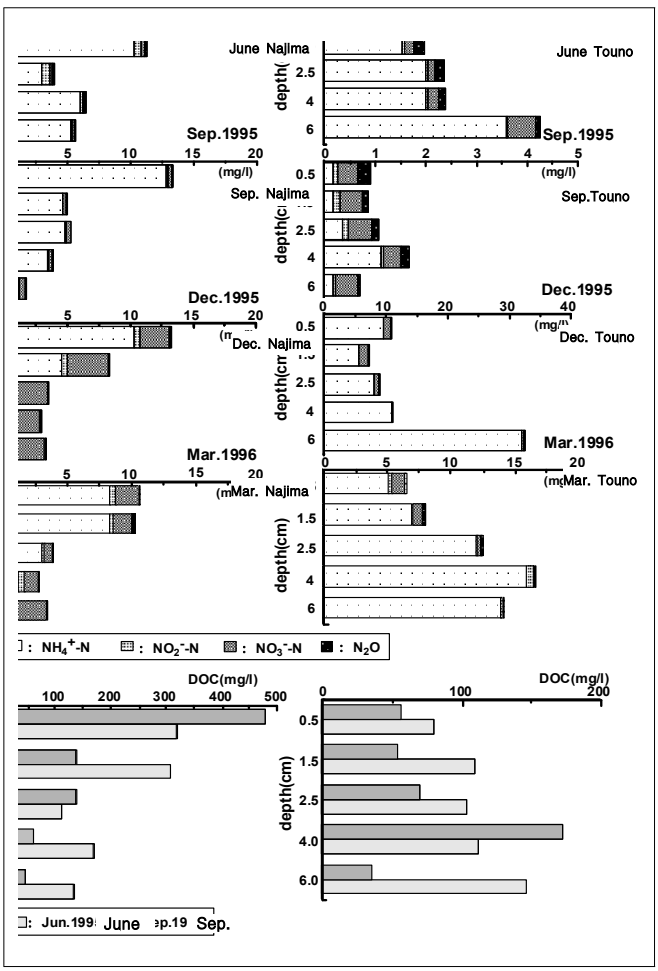

Fig. 7. Concentrations of Inorganic Nitrogens and Dissolved Organic Carbon(DOC) in Sediments (Left : Najima B., Right : Touno B.)

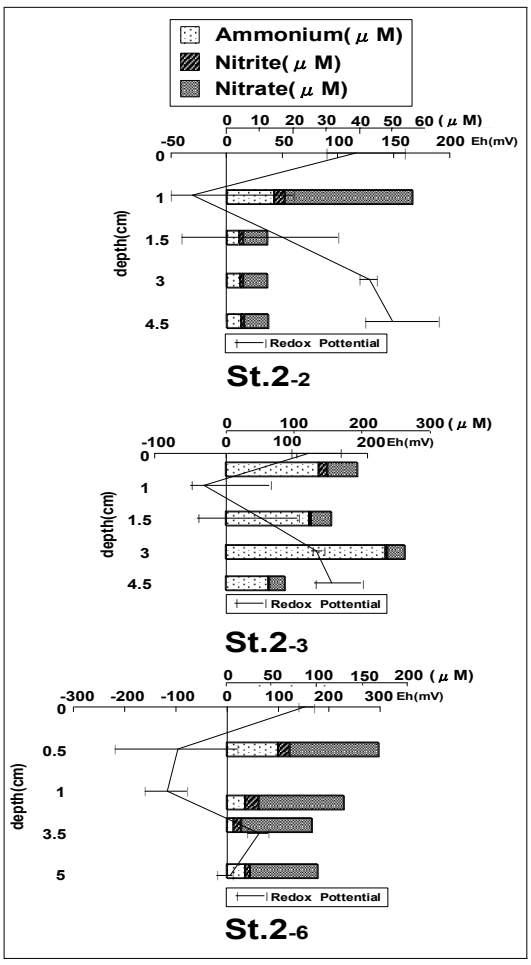

Fig. 8. Oxidtion Reduction Potential and Inorganic Nitrogens in Sediments

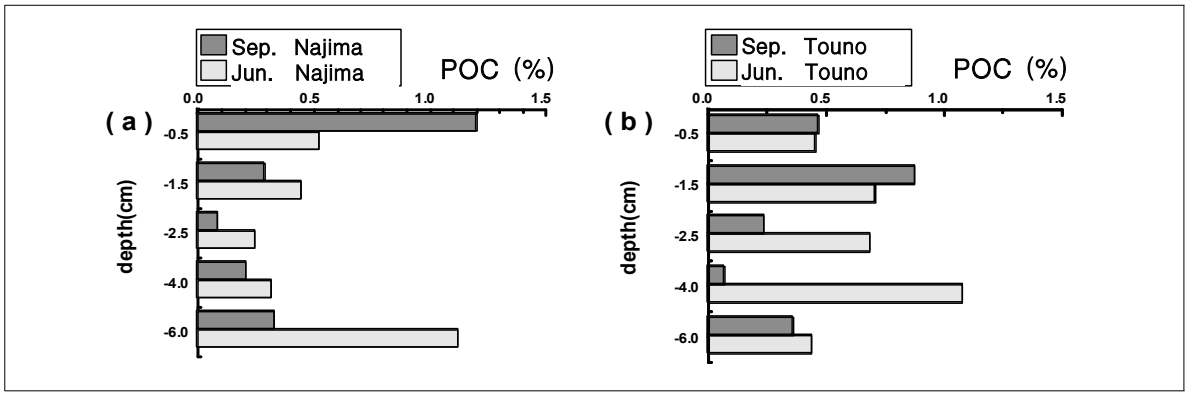

Fig. 9. Contents of Particulate Organic Carbon Sediments

에서 보존성 물질인 염분이 내부생산된 결과는 등조시(等潮時)를 선택하여 조사를 실시하였으나, 기상조건에 따라 반드시 등조가 되지 않은 것이 원인으로 판단된다. 유량은 4회의 관측 모두 큰 변화가 없었다.

염수쐐기형의 하천에는 SS는 통상 염수(하층)부에서는 상류방향으로 수송되고 담수(상층)부에서는 하류방향으로 수송되어 수지는 그 조건에 따르지만, 관측결과는 Najima에서는 하류로 수송되어지는 것으로 나타났다. SS는 내부생산량(저질로부터의 용출)은 12월, 3월에 비해 수온이 높은 6월, 9월이 많고, 유기태질소(TN-DIN)도 같은 경향을 나타내는 것으로 보아 식물플랑크톤의 증식에 의한 것으로 생각된다. 용존태질소의 근원은 방류하수처리수에도 있으나 12월을 제외하고는 조사구역내에서의 겉보기 증가분의 5%이하여서 내부에서의 생산량이 많은 것을 알 수 있다.

또한 연간을 통하여 방류구에서 Najima에 이르는 구간의 DIN의 겉보기 생산량의 50% 이상이 NH_4^+-N이고 특히, 3월 및 12월의 저수온시에 80%로 높았다. 따라서, 이 수역에서의 저질로부터 상당량의 DIN의 용출과 물질변환이 일어나고 있는 것으로 생각된다.

본 조사구역에서 측정된 N_2O의 대기중 농도는 315 ppbv 이므로 담수중의 포화농도는10, 15, 20, 25, 30 ℃일 때 0.39, 0.33, 0.28, 0.21과 0.16 μg/l가 된다. 본 수역에서 관측된 N_2O농도는 1.8~20.9 μM이므로 항상 포화상태였다. 풍속이 2m/s일 때의 가스교환계수를 10^{-5} m/s, 수중의 평균N_2O농도를 3.6 μM(50.0 μg/l)이라 하면 대기에의 Flux는 32 $mmolkm^{-2}s^{-1}$, 2.79 $kmolkm^{-2}d^{-1}$, 1.07 $Mmolkm^{-2}y^{-1}$이 된다. 이 수역의 수면적은 $1km^2$정도이므로 대기에의 휘산속도는3.81 $kmold^{-1}$가 된다. 이 값은 수중에 존재(잔존)하는 N_2O의 73%에 해당되며, 또한 이것은 St.A(Najima)의 통과TN의 0.31%, 하수처리수로서 방출되는 TN의 0.52%에 상당한 것으로 나타났다.

N_2O는 하수방류수 외에 Kyuya부근에서 하류에의 Flux가 많고 Matsuzaki, Touno에서는 역으로 상류에의 Flux가 컸다. 또한, 하수처리장에서 Najima까지의 약 1km구간에서 상당량이 생산되고 있다. 전술한 바와 같이 밀물시에 Tatara川과 지류인 Umi川의 합류부 부근에서 방류수를 받아 양하천으로 분기하여 수송되고 있는 것으로 보아, Matsuzaki와 Touno에서 상류에 수송되는 N_2O는 방류수와 방류구에서 Najima사이에서 생산되는 N_2O로 생각된다. 각 시기의 물질수지에서 계산한 처리장에서의 평균 N_2O방출량은 조사구역내의 N_2O 생산량의 약25%이고 나머지 75%가 저질로부터의 Flux 또는 수중의 DIN에서 변환된 것으로 추정된다. 그러나 이것은 단순히 존재량만으로 계산한 결과이고, 대기에의 Flux와 N_2에의 환원을 고려하면 전체생산량은 더욱 커져서 처리장유래의 N_2O방출량이 전체생산량에서 차지하는 비율은 적어질 것으로 생각된다. 그러나 처리수의 N_2O농도에 계절적 또는 시간적변화가 있는 경우, 그 비율은 일정하지 않고 유동적이 되어, 대기에의 Flux, N_2에의 환원율, 방류수 중의 N_2O농도변화를 고려한 수지계산에 의해 명확히 할 필요가 있다.

5. 요약 및 결론

본 연구에서는 하수처리수의 방류가 있고 간석을 갖는 완혼합감조하천을 대상으로 현지조사를 실시하여 수역의 사계에 걸친 각 수질인자의 변화와 flux를 상세히 파악하였고, 저질간극수중의 각 질소성분의 연직분포를 측정하여 저질내의 물질대사가 하천수의 수질에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 해수침입의 형태가 완혼합에서 염수쐐기를 이루는 Tatara천에서 방류수는 수괴(水塊)로서 간조시에 하구부근까지 유하하여 밀물시에 해수와 혼합되어가며 상류로 침투하여 방류수와 섞이고, 그것을

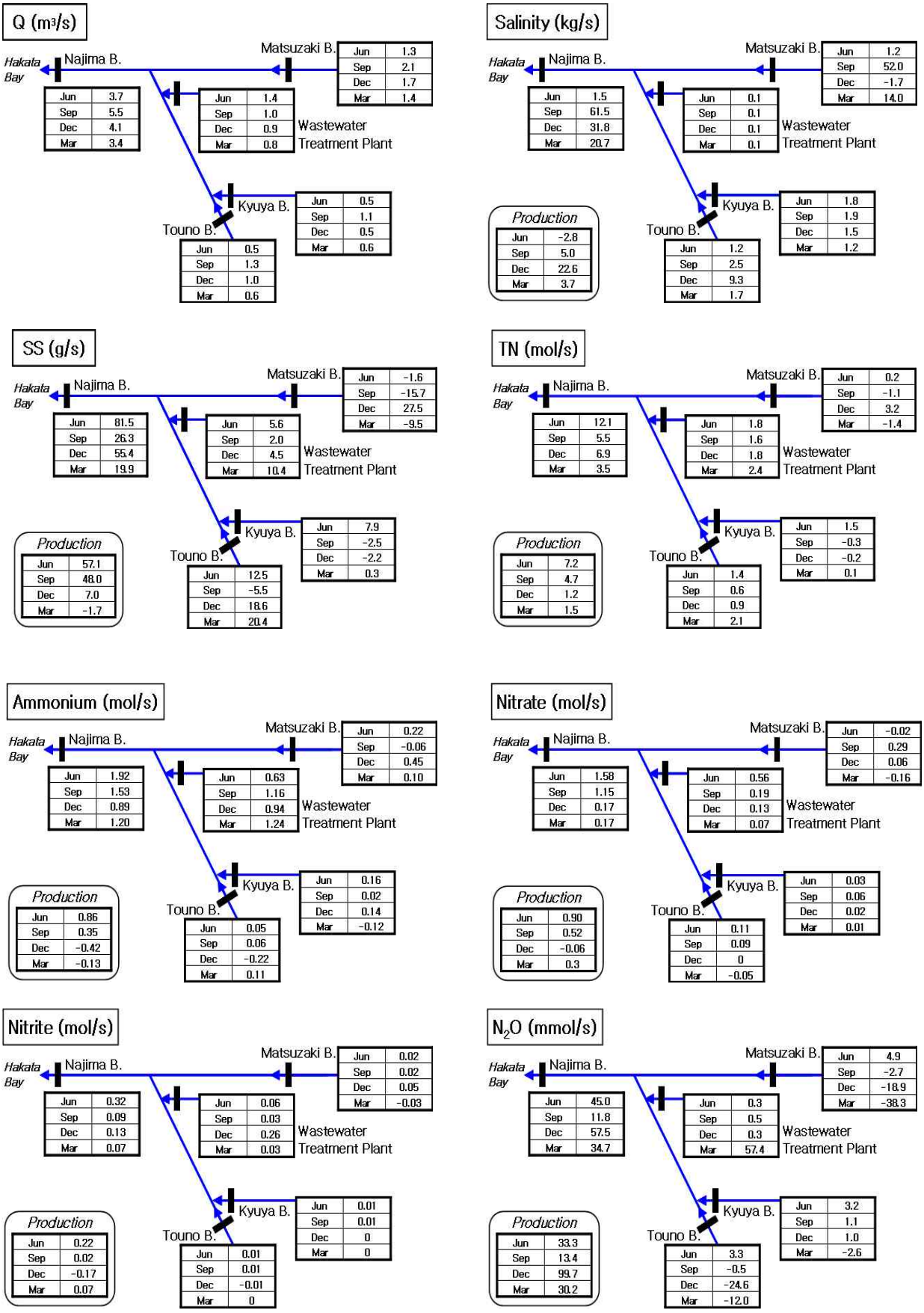

Fig. 10. Seasonal Fluxes and Production Amounts of Flow, Salinity, Suspended Solids, Total Nitrogen and Other Nitrogens

표층부로 밀어올려가며 상류에 수송된다. 이상의 결과로부터 처리수유래의 N_2O는 용존상태로 수역에 수송되고 있음을 알 수 있다. DIN으로부터 N_2O에의 변환은 N_2O농도가 각DIN농도와 좋은 상관을 보이고 있음으로 보아 질화·탈질의 양 반응에 의해 생성되고 있다고 판단된다.

2) 조사수역에서의 SS와 TN이 모든 계절에 걸쳐 증가하고 있었다. SS는 계절적인 변동은 거의 보이지 않았다. 이것은 홍수기와 해역의 기상악화로 인하여 SS가 대량으로 보급되어지고 있는 것을 의미하고 있다. 12월을 제외하고는 수송된 TN의 70%는 용존질소로서 수송되고 있었다. 또한 NH_4^+-N의 주공급원은 방류하수처리수이나, 이에 이은 공급원은 저토이며, 6월과 9월의 NH_4^+-N의 증가량이 12월과 3월보다 큰 것은 저토에 의한 탈아미노반응에 의한 것으로 보인다.

3) 저질간극수중의 N_2O, 각 DIN농도는 높고 하천수질에 큰 영향을 주고 있었고 수역내부에서의 생산량의 큰 부분을 차지하고 있었다. 각 시기의 물질수지에서 계산한 처리장에서의 평균 N_2O방출량은 조사구역내의 N_2O생산량의 약 25%이고 나머지 75%가 저질로부터의 Flux 또는 수중의 DIN에서 변환된 것으로 추정된다. NO_3^--N은 저질표층에서 생산되고 있었다. N_2O의 주된 공급원은 수온이 저하하는 3월만 하수처리수였고 타 시기에는 낮은 농도인 1% 이하였다. 저수온기의 저질간극수의 N_2O의 공간분포는 NH_4^+-N과 유사하고, 상류에는 NO_3^--N와는 다른 분포를 보이는 것으로 보아 질화과정이 주공급원일 가능성이 높다. 따라서, 본 조사결과로부터 N_2O생성의 질화과정과 탈질과정에 의한 기여율에 관한 수중 및 저질내부에서의 물질변환 과정에 대한 보다 상세한 조사가 필요함을 알 수 있었다. 저질간극수 중의 용존질소의 농도분포는 호소와 해역에서의 분포와는 다르며, 분자확산 이외의 수송경로의 존재를 시사하고 있다.

4) 본 수역에서 관측된 N_2O농도는 1.8~20.9 μM이므로 항상 포화상태였고 대기에의 Flux는 32 $mmolkm^{-2}s^{-1}$, 2.79 $kmolkm^{-2}d^{-1}$, 1.07 $Mmolkm^{-2}y^{-1}$이 된다. 그리고 대기에의 휘산속도는 3.81 $kmold^{-1}$가 된다. 이 값은 수중에 존재(잔존)하는 N_2O의 73%에 해당되며, 또한 이것은 St.A(Najima)의 통과 TN의 0.31%, 하수처리수로서 방출되는 TN의 0.52%에 상당한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

寺井 久滋, 楊 宗典 (1995). **水圈からの窒素の放出(松本聰編微生物の生態２０，微生物ガス代謝と地球環境)，學會會出版センタ**, pp. 123-143.

陽 捷行 (1994). **土壤圈と大氣圈，朝倉書店**, pp. 140-145

李 昇潤, 楠田 哲也, 大石 京子, 今村 正浩 (1997). "下水處理水の放流を受ける河川感潮部における N2Oの擧動" **第５回地球環境シンポジウム講演集 第5卷**, pp. 147-154.

李 昇潤 (2006). **都市河川感潮域干潟部における窒素交換機構とN2Oの生成・擧動に關する硏究. 博士學位論文**, 九州大學, pp. 40-66.

Goreau, T. J., Kaplan, W. A., Wosfy, S. C., McElroy, M. B., Valois, F. W. and Watson, S. W. (1980). "Production of $NO_2^-$and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen." *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 40, pp. 526-532.

Hemond, H.F., Duran, A.P. (1989). "Fluxes of N_2O at the sediment-water and water-atmosphere boundaries of a nitrogen-rich river." *Water Resources Research*, Vol. 25, No. 5, pp. 839-846.

Hynes, R.K., Knowles, R. (1984). "Production of nitrous oxide by *nitrosomonas europaea* : effects of acetylene, pH and oxygen." *Canadian Jour. Microbiology*, Vol. 30, pp. 1397-1404.

IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change) (1996). *Climate Change 1995.* The Science of Climate Change, Cambridge U. P., Cambridge, pp. 572-573.

Kaplan, W.A., Elkins, J.W., Kolb, C.E., McElroy, M.B., Wofsy, S.C., and Duran, A.P. (1978). "Nitrous oxide in freshwater systems : An estimate for the yield of atmospheric N_2O associated with disposal of human waste." *Pure Applied Geophysics*, Vol. 116, pp. 423-438.

Khalil, M. A. K et al. (1992). "The global sources of nitrous oxide." *Jour. Geophys. Research*, Vol. 97, pp. 14652-14660.

Knowles, R. (1982). "Denitrification" *Microbiological Review*, Vol. 46, pp. 43-70.

Kusuda, T., Lee, S.Y., Imamura, M., and Oishi, K. (1996). "Production of nitrous oxide in an estuary receiving effluent of treated wastewater." *The 3rd*

Symposium on Environmental Quality Management and Control, Daegu, Korea. pp. 59-73.

Law, C.S., Rees, A.P., and Owens, N.J.P. (1991). "Temporal variability of denitrification in estuarine sediments." *Estuarine and Coastal Shelf Science*, Vol. 33, pp. 37-56.

Oudot, C., Andrie, C. and Montel. Y. (1990). "Nitrous oxide production in the atlantic ocean." *Deep sea Research*, Vol. 37, pp. 183-202.

Payne, W. J. (1981). "The status of nitric oxide and nitrous oxide as intermediates in denitrification, In denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxides." C. Delwiche, Wiley, New York, USA

Smith, M. S., Zimmerman, K. (1981). "Nitrous oxide production by nondenitrifying soil nitrate reducers." *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, Vol. 45, pp. 139-143.

Ueda, S., Ogura, N. (1999). "Mass Balance and Nitrogen isotopic determination of sources for N_2O in a eutrophic river." *Japan Journal of Limnology*, Vol. 60, pp. 51-65.

Weiss, R.F., Price, B.A. (1980). "Nitrous oxide solubility in water and seawater" *Marine Chemistry* Vol. 8, No. 4, pp. 347-359

논문번호: 07-135	접수: 2007.11.26
수정일자: 2009.02.27	심사완료: 2009.07.06